

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-231450

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/12

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-022090

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.2001

(72)Inventor : KUMA HITOSHI
HACHIYA SATOSHI
SAKAEDA NOBORU

(54) FLUORESCENT CONVERTING FILM, RESIN COMPOSITION FOR FLUORESCENT CONVERTING FILM AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique for improving continuous driving durability while keeping high light emitting intensity.

SOLUTION: At least one or more kinds of fluorescent coloring matters and an additive for capturing energy from the fluorescent coloring matters are contained, and when a minimum exciting triplet energy level of the additive is '3Eq', and a minimum exciting triplet energy level of a main light emitting fluorescent coloring matter having a fluorescent peak wave length of the longest wave length among the fluorescent coloring matters is '3Ed', the relationship of '3Eq<3Ed' is satisfied.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-231450
(P2002-231450A)

(43)公開日 平成14年 8月16日 (2002. 8. 16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	E 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 9 0	C 0 9 K 11/06	6 9 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2001-22090(P2001-22090)

(22)出願日 平成13年 1月30日 (2001. 1. 30)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 熊 均

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 蜂屋 聡

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 栄田 暢

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

Fターム(参考) 3K007 AB11 EA02 EA04 EB00

(54)【発明の名称】 蛍光変換膜、蛍光変換膜用樹脂組成物、及び、有機エレクトロルミネッセンス表示装置

(57)【要約】

【課題】 高発光強度のままで連続駆動耐久性を向上させる技術の提供。

【解決手段】 少なくとも一種類以上の蛍光色素と、当該蛍光色素からのエネルギー奪取用の添加剤とを含み、添加剤の最低励起三重項エネルギーレベルを「³E_q」、蛍光色素のうち、最も長波長の蛍光ピーク波長を有する主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベルを「³E_d」としたとき、「³E_q<³E_d」の関係を満たす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種類以上の蛍光色素と、当該蛍光色素からのエネルギー奪取用の添加剤とを含み、前記添加剤の最低励起三重項エネルギーレベル³E_qが、前記蛍光色素のうち、最も長波長の蛍光ピーク波長を有する主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベル³E_dよりも低いことを特徴とする蛍光変換膜。

【請求項2】 少なくとも一種類以上の前記添加剤の最低励起一重項エネルギーレベル¹E_qが、前記主発光蛍光色素の最低励起一重項エネルギーレベル¹E_dよりも高い場合、

前記主発光蛍光色素の含有モル濃度に対する当該添加剤の含有モル濃度の比率が、0.01～100の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の蛍光変換膜。

【請求項3】 少なくとも一種類以上の前記添加剤の最低励起一重項エネルギーレベル¹E_qが、前記主発光蛍光色素の最低励起一重項エネルギーレベル¹E_dよりも低い場合、

前記主発光蛍光色素の含有モル濃度に対する当該添加剤の含有モル濃度の比率が、0.01～5の範囲内であることを特徴とする請求項1又は2記載の蛍光変換膜。

【請求項4】 前記添加剤の最低励起三重項エネルギーレベル³E_qが、前記主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベル³E_dを0.7倍したレベルより高いことを特徴とする請求項1、2又は3記載の蛍光変換膜。

【請求項5】 前記添加剤における最低励起一重項エネルギーレベルから最低励起三重項エネルギーレベルへの遷移確率が、0.5以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の蛍光変換膜。

【請求項6】 前記蛍光色素として、ローダミン系色素を少なくとも一種類以上含み、かつ、前記添加剤として、アントラセン誘導体、アズレン誘導体、チオベンゾフェノン誘導体、ポルフィン誘導体及びC60誘導体の中から選ばれる一種類又は複数種類の添加剤を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の蛍光変換膜。

【請求項7】 前記蛍光色素及び添加剤に加え、バインダー樹脂を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の蛍光変換膜。

【請求項8】 少なくとも一種類以上の蛍光色素と、当該蛍光色素からエネルギー奪取用の添加剤と、バインダー樹脂とを含み、前記添加剤の最低励起三重項エネルギーレベル³E_qが、前記蛍光色素のうち最も長波長の蛍光ピーク波長を有する主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベル³E_dよりも低いことを特徴とする蛍光変換膜用樹脂組成物。

【請求項9】 前記蛍光変換膜用樹脂組成物に対する前記蛍光色素の含有率が0.01～1重量%の範囲内であ

ることを特徴とする請求項8記載の蛍光変換膜用樹脂組成物。

【請求項10】 有機エレクトロルミネッセンス素子と、蛍光変換膜とを光取り出し方向に順次に配設した有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、前記蛍光変換膜が、請求項1～7のいずれかに記載した蛍光変換膜であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光変換膜、蛍光変換膜用樹脂組成物及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。より詳しくは、高蛍光変換効率のままで連続駆動耐久性に優れた蛍光変換膜、それを得るための蛍光変換膜用樹脂組成物、及び、その蛍光変換膜と有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」とも称する。）とを組み合わせた有機エレクトロルミネッセンス表示装置（以下、「有機EL表示装置」とも称する。）に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、完全固体素子であり、視認性に優れ、軽量化、薄型化が図れ、その上、わずかなボルトという低電圧での駆動が可能である。このため、有機EL素子は、ディスプレイとしての利用が期待され、現在盛んに研究されている。有機EL素子でカラーディスプレイを実現するためには、青色、緑色及び赤色の三原色の発光を二次元方向に微細に配列する必要がある。そのため、以下の①～③のような方法が提案されている。

【0003】①三色塗り分け法

②カラーフィルタ法

③蛍光変換膜法

【0004】上記の①三色塗り分け法は、例えば特開昭57-157487号公報に開示されている。この方法によれば、三原色の発光源を使用した三画素で一つのカラー画素を構成している。しかし、有機EL素子は、湿式のパターニングを行うことが困難である。このため、この方法では、高精細ディスプレイを作成することが困難である。

【0005】また、上記の②カラーフィルタ法は、例えば特開平1-315988号公報に開示されている。この方法によれば、白色光源を使用し、カラーフィルタで色変換を行って三原色を得ている。しかし、この方法では、パターニングは容易であるものの、得られる三原色の輝度が、白色光源の輝度よりも著しく低くなってしまふ。

【0006】また、上記の③蛍光変換膜法は、例えば特開平3-152897号公報に開示されている。この方法によれば、青色光源を使用し、蛍光変換膜で色変換を行って三原色を得ている。すなわち、蛍光変換膜におい

ては、青色光を照射して蛍光色素を励起し、より長波長の緑色光及び赤色光を発生させている。このため、この方法は、上記の②カラーフィルタ法に比べて輝度の低下が少ないという利点を有する。しかし、この③蛍光変換膜法では、蛍光変換膜用樹脂組成物の光や熱による硬化工程によって、蛍光変換率の低下や色度の変化を引き起こすという問題点があった。

【0007】そこで、このような駆動耐久性の問題点を解決する方法が、例えば特開2000-256565号公報に開示されている。この公報に開示の技術によれば、蛍光変換膜用樹脂組成物に、酸化防止剤や光安定剤を添加している。これにより、樹脂組成物の光や熱による硬化工程での蛍光変換率の低下や色度の変化を抑制することができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記方法では、硬化工程における蛍光変換膜自体の安定性は向上するものの、有機EL素子の連続駆動によって蛍光変換膜の蛍光強度が徐々に低下する傾向があり、技術的に改良する余地があった。

【0009】本発明は、上記の事情にかんがみてなされたものであり、高発光強度のままで連続駆動耐久性に優れた蛍光変換膜、それを得るための樹脂組成物、及び、その蛍光変換膜と有機EL素子とを組み合わせた有機EL表示装置の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的の達成を図るため、本発明者は種々の実験及び検討を重ねた結果、蛍光色素が励起寿命の長い励起三重項状態に励起した場合に、特に蛍光色素とバインダー樹脂等とが反応し、蛍光強度が低下することを見出した。さらに、本発明者は、最低励起三重項エネルギーレベルが蛍光色素よりも低い添加剤を加えて、励起三重項状態の蛍光色素からエネルギーを奪い取れば、蛍光変換膜が長時間励起光に曝されても蛍光強度の低下が起こりにくくなることを見出した。本発明は、このような知見に基づいて完成したものであり、その要旨は次の通りである。

【0011】本発明の請求項1に係る蛍光変換膜によれば、少なくとも一種以上蛍光色素と、この蛍光色素からのエネルギー奪取用の添加剤とを含み、添加剤の最低励起三重項エネルギーレベルが、蛍光色素のうち、最も長波長の蛍光ピーク波長を有する主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベルよりも低い構成としてある。

【0012】基底状態にある蛍光色素は、励起光を吸収すると、励起一重項状態に励起される。励起一重項状態の励起寿命は、わずか数ナノ秒～数百ナノ秒である。このため、励起一重項に励起した蛍光色素は、速やかに蛍光を輻射して基底状態に戻る。この現象により、励起光は、より長波長の光に効率良く変換される。

【0013】ところで、励起状態は、電子的に活性な状態である。しかし、励起一重項状態は励起寿命が短い。このため、励起一重項状態に励起した蛍光色素は、周囲のバインダー樹脂等と相互作用しにくい傾向がある。

【0014】ところが、励起一重項状態に励起した蛍光色素は、一定の確率で必ず励起三重項状態へ項間差して遷移する。励起三重項状態は、数百ナノ秒～数千マイクロ秒という長い励起寿命を有する。その結果、励起三重項状態に励起した蛍光色素は、周囲のバインダー樹脂等と相互作用して色素構造が変化しやすい。このため、蛍光色素を含む蛍光変換膜に励起光を長時間照射し続けると、徐々に蛍光変換効率が低下し、蛍光強度が低下するという現象が生じる。

【0015】そこで、蛍光変換効率の低下を抑制するためには、励起三重項状態にある蛍光色素からエネルギーを奪って、励起三重項状態にある時間を短くすればよい。それには、励起三重項状態にある蛍光色素からエネルギーを受け取る添加剤を加えればよい。添加剤がエネルギーを受け取るためには、エネルギー奪取用の添加剤の最低励起三重項エネルギーレベルが、蛍光色素の最低三重項エネルギーレベルよりも低いことが必要な条件である。ここで、最低励起三重項エネルギーレベルとは、励起三重項状態のうち基底振動状態のエネルギー準位を意味する。

【0016】また、蛍光変換膜に蛍光色素が複数種類含まれている場合、最低励起一重項エネルギーレベルの高い蛍光色素が吸収したエネルギーは、より低い最低励起一重項エネルギーレベルを有する他の蛍光色素へ移動していく。ここで、最低励起一重項エネルギーレベルとは、励起一重項状態のうち基底振動状態のエネルギー準位を意味する。

【0017】そして、最も低い最低励起一重項エネルギーレベルを有する蛍光色素が、結果として最も強い蛍光を発し、主発光蛍光色素となる。言い換えれば、主発光蛍光色素とは、蛍光変換膜に含まれる複数種類の蛍光色素のうち、最も長波長の蛍光ピークを有する蛍光色素である。

【0018】したがって、本発明によれば、エネルギー奪取用の添加剤として、最低励起三重項エネルギーレベルが主発光蛍光色素よりも低い添加剤を加える。すなわち、添加剤の最低励起三重項エネルギーレベルを「 3E_q 」、蛍光色素のうち、主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベルを「 3E_d 」と表せば、本発明では、添加剤と蛍光色素とが「 ${}^3E_q < {}^3E_d$ 」の関係を満たすことを要件とする。

【0019】そして、この添加剤が、励起三重項状態となった主発光蛍光色素からエネルギーを受け取る。その結果、励起三重項状態の蛍光色素と周囲の分子との相互作用を抑制することができる。これにより、蛍光変換膜の蛍光変換効率が高いまま連続駆動耐久性を向上させる

ことができる。

【0020】なお、蛍光変換膜に複数種類の添加剤が含まれている場合、含有されている全種類の添加剤の最低励起三重項エネルギーレベルが、主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベルよりも低いことが望ましい。

【0021】ところで、一般に、励起三重状態の分子からエネルギーを受け取る物質として、酸素が知られている。酸素は基底状態が三重項状態であるためである。しかし、酸素は、有機EL素子の劣化を促進する物質でもある。このため、有機EL素子と蛍光変換膜とを組み合わせた有機EL表示素子は、通常、酸素や水から遮断するため密封されている。その結果、有機EL表示素子においては、蛍光変換膜の経時劣化抑制のために、酸素を積極的に使用することが困難である。したがって、本発明は、有機EL表示素子に適用して特に好適である。

【0022】また、請求項2記載の発明によれば、少なくとも一種類以上の添加剤の最低励起一重項エネルギーレベル (1E_q) が、主発光蛍光色素の最低励起一重項エネルギーレベル (1E_d) よりも高い場合、主発光蛍光色素の含有モル濃度に対するこの添加剤の含有モル濃度の比率が、0.01~100の範囲内である構成としてある。

【0023】「 $^1E_q > ^1E_d$ 」の場合に、(添加剤) / (蛍光色素) のモル濃度比率として、0.01~100の範囲内が望ましい理由は、次の通りである。すなわち、モル濃度比率が0.01よりも低いと、蛍光強度低下の実質的な抑制効果が得られないためである。また、このモル濃度比率が100倍よりも高いと、添加剤どうしが凝集して、蛍光強度低下の実質的な抑制効果が得られないためである。

【0024】また、請求項3記載の発明によれば、少なくとも一種類以上の前記添加剤の最低励起一重項エネルギーレベル (1E_q) が、主発光蛍光色素の最低励起一重項エネルギーレベル (1E_d) よりも低い場合、主発光蛍光色素の含有モル濃度に対するこの添加剤の含有モル濃度の比率が、0.01~5の範囲内である構成としてある。

【0025】「 $^1E_q < ^1E_d$ 」の場合に、(添加剤) / (蛍光色素) のモル濃度比率として、0.01~5の範囲内が望ましい理由は、次の通りである。すなわち、モル濃度比率が0.01よりも低いと、蛍光強度低下の実質的な抑制効果が得られないためである。また、この場合、モル濃度比率が5倍よりも高いと、励起一重項状態の蛍光色素から添加剤へエネルギー移動が起こりやすくなり、その結果、発光に寄与すべきエネルギーまで添加剤が蛍光色素から奪ってしまうことになるためである。特に、モル濃度比率が10倍を越えると、蛍光変換膜の発光強度が当初から低くなり、実用的でない。

【0026】また、請求項4記載の発明によれば、添加

剤の最低励起三重項エネルギーレベル (3E_q) が、主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベル (3E_d) を0.7倍したレベルより高くなる構成としてある。

【0027】このように、「 $0.7 \times ^3E_d < ^3E_q < ^3E_d$ 」の関係を満たせば、添加剤と蛍光色素のエネルギーバンドどうしの重なりが大きくなる。その結果、蛍光色素から添加剤へエネルギー移動が起こりやすくなる。その結果、添加剤が、より効率的に励起三重項状態の蛍光色素からエネルギーを奪取することができる。

【0028】なお、蛍光変換膜に複数種類の添加剤が含まれている場合には、含有されている全種類の添加剤について、それぞれ「 $0.7 \times ^3E_d < ^3E_q < ^3E_d$ 」の関係が成り立つことが望ましい。

【0029】また、請求項5記載の発明によれば、添加剤における最低励起一重項エネルギーレベルから最低励起三重項エネルギーレベルへの遷移確率が、0.5以上である構成としてある。このように、遷移確率が0.5以上と高くなれば、励起三重項状態の蛍光色素からエネルギーを受け取って、添加剤が励起三重項状態に励起されやすくなる。その結果、添加剤が、より効率的に励起三重項状態の蛍光色素からエネルギーを奪取することができる。

【0030】また、請求項6記載の発明によれば、蛍光色素として、ローダミン系色素を少なくとも一種類以上含み、かつ、添加剤として、アントラセン誘導体、アズレン誘導体、チオベンゾフェノン誘導体、ポルフィン誘導体及びC60誘導体の中から選ばれる一種類又は複数種類の添加剤を含む構成としてある。このような種類の蛍光色素と添加剤とを組み合わせれば、特に高い蛍光強度を長時間維持することのできる赤色蛍光変換膜を実現することができる。

【0031】また、請求項7記載の発明によれば、蛍光色素及び添加剤に加え、バインダー樹脂を含む構成としてある。バインダー樹脂は、蛍光色素及び添加剤の分散媒として機能する。そして、蛍光色素、添加剤及びバインダー樹脂を含む蛍光変換膜用樹脂組成物から蛍光変換膜を形成すれば、蛍光変換膜にもバインダー樹脂が含まれることになる。

【0032】また、本発明の請求項8記載の蛍光変換膜用樹脂組成物によれば、少なくとも一種類以上の蛍光色素と、蛍光色素からエネルギー奪取用の添加剤と、バインダー樹脂とを含み、添加剤の最低励起三重項エネルギーレベル 3E_q が、蛍光色素のうち最も長波長の蛍光ピーク波長を有する主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベル 3E_d よりも低い構成としてある。

【0033】本発明の蛍光変換膜樹脂組成物を用いて蛍光変換膜を形成すれば、励起三重項状態となった主発光蛍光色素から添加剤がエネルギーを受け取ることができる。その結果、励起三重項状態の蛍光色素と周囲の分子

との相互作用を抑制することができる。これにより、蛍光変換膜の蛍光変換効率が高いまま連続駆動耐久性を向上させることができる。

【0034】また、請求項9記載の発明によれば、蛍光変換膜用樹脂組成物に対する蛍光色素の含有率が0.01～1重量%の範囲内とした構成としてある。

【0035】蛍光色素の含有率として、0.01～1重量%の範囲内が望ましい理由は次の通りである。すなわち、含有率が0.01重量%よりも低いと、蛍光変換膜が十分に励起光を吸収することが困難となり、蛍光強度が小さくなってしまふからである。また、含有率が1重量%よりも高いと、蛍光変換膜中で、蛍光色素分子どうしの距離が近くなりすぎ、濃度消光のため蛍光強度が低くなってしまふからである。

【0036】また、本発明の請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子と、蛍光変換膜とを光取り出し方向に順次に配設した有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、蛍光変換膜が、請求項1～7のいずれかに記載した蛍光変換膜で構成してある。

【0037】有機EL表示装置の有機EL素子及び蛍光変換膜は、通常、酸素や水から遮断するために密封されている。このため、有機EL表示装置においては、蛍光変換膜の経時劣化抑制のために酸素を積極的に利用することが困難である。そこで、本発明では、蛍光変換膜として、励起三重項状態となった主発光蛍光色素からエネルギーを受け取る添加物を加えたものを使用する。これにより、励起三重項状態の蛍光色素と周囲の分子との相互作用を抑制することができる。その結果、蛍光変換膜の蛍光変換効率が高いまま連続駆動耐久性を向上させることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の蛍光変換膜、蛍光変換膜用樹脂組成物、及び、有機EL表示装置の実施の形態について説明する。本実施形態では、まず、1. 蛍光変換膜用樹脂組成物について説明し、続いて、この蛍光変換膜用樹脂組成物から形成した、2. 蛍光変換膜について説明する。そして、この蛍光変換膜を用いた、3. 有機EL表示装置について説明する。なお、蛍光変換膜用樹脂組成物における、蛍光色素及び添加剤の種類及び含有比率は、蛍光変換膜における種類及び含有比率と同じである。

【0039】1. 蛍光変換膜用樹脂組成物

本実施形態の蛍光変換膜樹脂組成物は、(1) 蛍光色素と、(2) 蛍光色素からエネルギー奪取用の添加剤と、(3) 蛍光色素の分散媒となるバインダー樹脂とを含んでいる。以下、(1) 蛍光色素、(2) 添加剤、及び(3) バインダー樹脂について順次に説明する。

【0040】(1) 蛍光色素

本実施形態においては、所望の発光色に応じて、単独種

類の蛍光色素を用いてもよいし、複数種類の蛍光色素を用いてもよい。例えば、青色～青緑色の励起光を赤色光に変換する場合には、600nm以上の波長領域に蛍光ピークを有するローダミン系色素を用いるとよい。さらに、励起光の波長領域に吸収帯を有し、かつ、ローダミン系色素へのエネルギー移動又は再吸収を誘起する蛍光色素も用いるのがより好ましい。

【0041】また、蛍光変換膜用樹脂組成物の全体に対する蛍光色素の含有率は、0.01～1重量%の範囲内であることが望ましい。含有率が0.01重量%よりも低いと、蛍光変換膜が十分に励起光を吸収することが困難となり、蛍光強度が小さくなる。また、含有率が1重量%よりも高いと、蛍光変換膜中で、蛍光色素分子どうしの距離が近くなりすぎ、濃度消光のため蛍光強度が低くなる。

【0042】ここで、下記の①～③の励起光の色と発光色との組合せ別に、好ましい蛍光色素を例示する。

① 近紫外光～青色の励起光を、青色発光に変換する蛍光色素の例

・スチルベン系色素：1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、トランス-4, 4-ジフェニルスチルベン

・クマリン系色素：7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン(「クマリン4」とも称する)

【0043】② 青色、青緑色又は白色の励起光を、緑色発光に変換する蛍光色素の例

・クマリン系色素：2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-トリフロメチルキノリジン(9, 9a, 1-g h)クマリン(「クマリン153」とも称する)、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(「クマリン6」とも称する)、3-(2'-ベンゾイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン(「クマリン7」とも称する)

・ナフタリイミド系色素：ベーシックイエロー51、ソルベントイエロー11、ソルベントイエロー116

【0044】③ 青色、緑色又は白色の励起光を、橙色～赤色の発光に変換する蛍光色素の例

(i) シアニン系色素：4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン

(ii) ピリジン系色素：1-エチル-2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエニル]-ピリジニウム-パークロレート

(iii) ローダミン系色素：ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン3B、ローダミン101、ローダミン110、ベーシックバイオレット11、スルホローダミン101

なお、この他に、ローダミン系色素として、会合体の形成を阻害する立体障害基を分子中に少なくとも一つ有するものを使用してもよい。このようなローダミン系色素

の例が、特開平 11-279426 号公報に記載されている。

【0045】(2) 添加剤

① 添加剤の基本的要件

本実施形態の添加剤は、蛍光色素のうち、最も長波長の蛍光ピーク波長を有する蛍光色素（主発光蛍光色素）の最低励起三重項エネルギーレベルよりも低い最低励起三重項エネルギーレベルを有することを基本的要件とする。

すなわち、添加剤の最低励起三重項エネルギーレベルを「 3E_q 」、蛍光色素のうち、主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベルを「 3E_d 」と表せば、本発明では、添加剤と蛍光色素とが「 ${}^3E_q < {}^3E_d$ 」の関係を満たすことを基本的要件とする。

【0046】このように、エネルギー奪取用の添加剤として、最低励起三重項エネルギーレベルが主発光蛍光色素よりも低い添加剤を含有するので、励起三重項状態となった主発光蛍光色素から添加剤がエネルギーを受け取ることができる。その結果、励起三重項状態の蛍光色素と周囲の分子との相互作用を抑制することができる。これにより、蛍光変換膜の蛍光変換効率が高いまま連続駆動耐久性を向上させることができる。すなわち、高い蛍光強度を長期間維持することができる。

【0047】なお、蛍光変換膜用樹脂組成物に複数種類の添加剤が含有されている場合、含有されている全種類の添加剤の最低励起三重項エネルギーレベルが、主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベルよりも低いことが望ましい。

【0048】② 蛍光色素に対する添加剤の好適添加量
添加剤の最低励起一重項エネルギーレベル（ 1E_q ）と、主発光蛍光色素の最低励起一重項エネルギーレベル（ 1E_d ）との大小関係によって、蛍光色素に対する添加剤の好適添加量が異なる。

【0049】(i) 「 ${}^1E_q > {}^1E_d$ 」の場合、（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率として、0.01～100の範囲内が望ましい。モル濃度比率が0.01よりも低いと、蛍光強度低下の実質的な抑制効果が得られない。また、このモル濃度比率が100倍よりも高いと、添加剤どうしが凝集して、蛍光強度低下の実質的な抑制効果が得られない。

【0050】(ii) 「 ${}^1E_q < {}^1E_d$ 」の場合、（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率として、0.01～5の範囲内が望ましい。モル濃度比率が0.01よりも低いと、蛍光強度低下の実質的な抑制効果が得られない。また、この場合、モル濃度比率が5倍よりも高いと、励起一重項状態の蛍光色素から添加剤へエネルギー移動が起こりやすくなる。その結果、発光に寄与すべきエネルギーまで添加剤が蛍光色素から奪ってしまうことになる。特に、モル濃度比率が10倍を越えると、蛍光変換膜の発光強度が当初から低く、実用的でない。

【0051】なお、蛍光変換膜樹脂組成物に複数種類の添加剤が含有されている場合、含有されている全種類の添加剤の最低励起三重項エネルギーレベルが、主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベルよりも低いことが望ましい。

【0052】③ 添加剤の最低励起三重項エネルギーレベルの下限

添加剤の最低励起三重項エネルギーレベル（ 3E_q ）

が、主発光蛍光色素の最低励起三重項エネルギーレベル（ 3E_d ）を0.7倍したレベルより高いことが望ましい。すなわち、「 $0.7 \times {}^3E_d < {}^3E_q < {}^3E_d$ 」の関係を満たすことが望ましい。

【0053】このように、「 $0.7 \times {}^3E_d < {}^3E_q < {}^3E_d$ 」の関係を満たせば、添加剤と蛍光色素のエネルギーバンドどうしの重なりが大きくなる。その結果、蛍光色素から添加剤へエネルギー移動が起こりやすくなる。その結果、添加剤が、より効率的に励起三重項状態の蛍光色素からエネルギーを奪取することができる。

【0054】なお、蛍光変換膜樹脂組成物に複数種類の添加剤が含有されている場合には、含有されている全種類の添加剤について、それぞれ「 $0.7 \times {}^3E_d < {}^3E_q < {}^3E_d$ 」の関係が成り立つことが望ましい。

【0055】④ 添加剤における遷移確率

添加剤における最低励起一重項エネルギーレベルから最低励起三重項エネルギーレベルへの遷移確率は、0.5以上であることが望ましい。遷移確率が0.5以上と高くなれば、励起三重項状態の蛍光色素からエネルギーを受け取って、添加剤が励起三重項状態に励起されやすくなる。その結果、添加剤が、より効率的に励起三重項状態の蛍光色素からエネルギーを奪取することができる。

【0056】⑤ 添加剤の具体例

添加剤の具体例としては、下記のものを挙げることができる。2, 4, 6, 8, 10-ドデカペンタエナール、1, 8-ジフェニル-1, 3, 5, 7-オクタテトラエン、フェオフィチンb、メチレンブルーカチオン、テトラフェニルポルフィン、(a11-E) レチノール、クロロフィルb亜鉛(II)、ジベンゾ[def, mno]クリセン

【0057】1, 3-ジフェニルイソベンゾフラン、テトラフェニルポルフィンマグネシウム(II)、ベンゾ[c]チノリン、ジベンゾ[b, def]クリセン、(E)-アゾベンゼン、C₇₀、ペリレン、1, 6-ジフェニル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、テトラベンゾポルフィン亜鉛(II)、5-メチル-7-(2, 6, 6-トリメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)(E, E)-2, 4, 6-ヘプタトリエナール、7, 12-ジエチニル-3, 8, 13, 17-テトラメチルポルフィン-2, 18-ジプロパン酸ジメチルエステル、C₆₀、ポルフィン、7, 12-ジエチニル-3, 8, 13, 17-テトラメチルポルフィン-2, 18-ジプロ

パン酸、2, 4, 6, 8-デカテトラエナール、テトラフェニルボルフィン亜鉛 (II)、7, 12-ジエチル-3, 8, 13, 17-テトラメチルボルフィン-2, 18-ジプロパン酸、7, 12-ジエチル-3, 8, 13, 17-テトラメチルボルフィン-2, 18-ジプロパン酸ジメチルエステル、オクタエチルボルフィン

【0058】2, 7, 12, 17-テトラエチル-3, 8, 13, 18-テトラメチルボルフィン、テトラキス(4-クロロフェニル)ボルフィン亜鉛 (II)、テトラキス(2-メチルフェニル)ボルフィン亜鉛 (II)、テトラキス(2-クロロフェニル)ボルフィン亜鉛 (I) 1)、シクロヘプタトリエン、フェロセン、チオフルオレノン、5-メチルベンゾ [r s t] ペンタフェン、2, 7, 12, 17-テトラエチル-3, 8, 13, 18-テトラメチルボルフィン、アズレン、チオニンカチオン、9, 9-ジメチルアントラチオン、3, 4, 5, 6-テトラクロロ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインジアニオン、ボルフィンマグネシウム (II)、3, 3'-ジエチル-2, 2'-チアカーボシアニン、チオベンゾフェノン、1, 5, 10-トリクロロアントラセン、テトラベンゾボルフィンマグネシウム (II)、チオキサンチオン、2-メチル-1-アセアントリレン、ボルフィン亜鉛 (II)、2', 4', 5', 7'-テトラブromo-3, 4, 5, 6-テトラクロロフルオレセインジアニオン

【0059】2, 8, 12, 18-テトラエチル-3, 7, 13, 17-テトラメチルボルフィンマグネシウム (II)、ベンゾ [r s t] ペンタフェン、9, 10-ジプロモアントラセン、ジベンゾ [a, d] シクロヘプテン5-チオン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-オクタトリエン、1, 10-ジクロロアントラセン71. 9-ベンゾイル-10-プロモアントラセン、9, 10-ジクロロアントラセン、1, 4, 5, 8-テトラクロロアントラセン、9-ベンゾイル-10-クロロアントラセン、オクタエチルボルフィン亜鉛 (II)、2, 7, 12, 17-テトラエチル-3, 8, 13, 18-テトラメチルボルフィン亜鉛 (II)、7, 12-ジエチル-3, 8, 13, 17-テトラメチルボルフィン-2, 18-ジプロパン酸、9, 10-ジフェニルアントラセン、5, 12-ジハイドロ-2, 9-ジメチルクイン [2, 3-b] アクリジン、4, 4'-ジメトキシチオベンゾフェノン、9-プロモアントラセン、9-メチルアントラセン、2-メチルアントラセン、1, 5-ジクロロアントラセン、9, 10-ジシアノアントラセン、ピロニンBカチオン

【0060】スルホローダミンB塩、9-ニトロアントラセン、ベンゾ [a] ピレン、9-ナフトイルアントラセン、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン92. 4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)チオベンゾフェノン、9-アセチルアントラセン、9-ベンゾイルアント

ラセン、9-プロピオニルアントラセン、1-クロロアントラセン、9-シンナモイルアントラセン、9-アントラセンカルボン酸、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、2', 4', 5', 7'-テトラブromoフルオレセインジアニオン、アントラセン-9-カルボキサミド、アントラセン、ベンツ [g] イソキノリン、ローダミン3Gカチオン、ローダミンB塩、10-メチル-9-アクリジンチオン、ピロニンカチオン、1-ピレンカルボキサリデヒド、ジテルト-ブチルチオケテン、ベンゾ [g] キノリン、

【0061】ローダミン6Gカチオン、2, 6-ジメチル-1-ベンゾチオピラン-4-チオン、9-キサンチオン、アントラセン-9-カルボキサリデヒド、2, 4, 6-オクタトリエン、N, N'-ジエチルローダミン塩、9-クロロアクリジン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノアントラセン、2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインジアニオン、オバレン、7, 12-ジメチルベンツ [a] アントラセン、ジベンゾ [b, g] フェナンスレン、4-コレステレン-3-チオン、フェナジン、4-ブromo-2, 3-ジハイドロ-2, 2, 3, 3-テトラメチルインデン-1-チオン、1, 1-ジメチル-2-ナフタレンチオン、ベンゾ [a] フェナジニウム、ナフト [2, 3-a] コロネン、9-メチル-アクリジン、9-プロピルアクリジン、コルヒチン、

【0062】3-メチル-5-(2, 6, 6-トリメチル-1-シクロヘキセン-1-イル) (E, E)-2, 4-ペンタジエン、4, 4'-ジニトロ (E)-スチルベン、ジナフス [1, 2-a; 1', 2'-h] アントラセン、アクリジン、アクリジン-d₉、ベンゾ [b] クリセン、4', 5'-ジブromo-2', 7'-ジニトロフルオレセインジアニオン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-3-ペンタンチオン、4-シアノ-4'-メトキシ (E)-スチルベン、2, 3-ジハイドロ-2, 2, 3, 3-テトラメチルインデン-1-チオン、ローダミン塩、ベンツ [b] アクリジン-12-オン、ベンズアンスロン、2', 7'-ジクロロフルオレセインジアニオン、4, 4'-ジシアノ (E)-スチルベン、9-アミノアクリジン、ジベンゾ [h, r s t] ペンタフェン、ベンゾ [g h i] ペリレン、ヘキサベンゾ [a, d, g, j, m, p] コロネン、12-メチルベンツ [a] アントラセン、1, 2-ジハイドロ-3-メチルベンツ [j] アセアアントリレン、3, 5, 5-トリメチル2-シクロヘキセンチオン、ボルフィン白金 (I) I)、

【0063】4-ニトロ (E)-スチルベン、ジベンツ [a, e] アセアンチレン、(E)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、ベンツ [a] アントラセン、フルオレセインジアニオン、ナフト [1, 2, 3, 4-d e f] クリセン、2-ニトロ (E)-スチルベン、4-ベンゾ

イルー (E) - スチルベン、4-シアノー (E) - スチルベン、9-メチルベンツ [a] アントラセン、10-メチルベンツ [a] アントラセン、テトラベンゾ [a, c, j, l] ナフタセン、インデノ [2, 1-a] インデシ、2-メチルベンツ [a] アントラセン、8-メチルベンツ [a] アントラセン、4-メチルベンツ [a] アントラセン、ジベンゾ [a, j] コロネン、トリベンゾ [a, d, g] コロネン、5-メチルベンツ [b] アクリジン-12-オン、4-アセチル (E) - スチルベン、4-ヨード (E) - スチルベン、3-メチルベンツ [a] アントラセン、11-メチルベンツ [a] アントラセン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジチオン

【0064】 (E) - スチルベン-d₁₂、4-プロモ- (E) - スチルベン、トロポロン、5-メチルベンツ [a] アントラセン、テベニジン、4-クロロ- (E) - スチルベン、ペンタフェン、ピレン、1-メチルベンツ [a] アントラセン、6-メチルベンツ [a] アントラセン、1-ナフタレンアクリル酸メチルエステル、4, 4'-ジメトキシ- (E) - スチルベン、3-メトキシ- (E) - スチルベン、3-ニトロ- (E) - スチルベン、β- (3-ピリジル) - (E) - スチレン、2-メトキシ-2, 4, 6-シクロヘプタトリエン-1-オン、3, 3'-ジプロモ- (E) - スチルベン、4-フルオロ- (E) - スチルベン、3-メチル- (E) - スチルベン、β- (2-ピリジル) - (E) - スチレン、ジフェニルオクタテトライン、アクリジンオレンジ、テトラクロロ-1, 4-ベンゾキノ、3, 3'-ビス (1, 2-エテンジイル) - (E) - ピリジン、

【0065】 (E) - スチルベン、10-メチルベンツ [g] プテリジン-2, 4-ジオン、ジベンゾ [g, p] クリセン、ヘキサハイドロ (E) - 2-インダンチオン、ピロン-4-チオン、(E) - 2, 2' - (1, 2-エテンジイル) ビスピリジン、チオアセトン、3, 10-ジメチルベンゾ [g] プテリジン-2, 4-ジオン、7- (ジエチルアミノ) -3, 3'-カルボニルビスクマリン、β- (4-ピリジル) - (E) - スチレン、ベンツ [a] アクリジン、7, 8, 10-トリメチルベンゾ [g] プテリジン-2, 4-ジオン、テトラフェニルエテン、リボフラビン、トリフェニルエチレン、ジアダマンチルエタンジオン、ベンゾ [a] フェナジン、ジベンゾ [h i, u v] ヘキサセン、ヘキサベンゾ [b c, e f, h i, k l, n o, q r] コロネン、4-メトキシ- (E) - スチルベン、ベンゾ [k] フルオランテン、2, 2'-ビベンゾ [b] チオフエン、7- (ジエチルアミノ) -5, 7'-ジメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、ジベンゾ [c, m] ペンタフェン

【0066】 9-フルオレノン、2-フェニルインデン、α-メチル- (E) - スチルベン、9-メチルベン

ツ [c] アクリジン、4, 4'-ビス (1, 2-エテンジイル) - (E) - ビスピリジン、チオクマリン、ベンゾ [b] トリフェニレン、ベンツ [c] アクリジン、3- (2-ベンゾフロイル) -7-ジエチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス (7-ジエチルアミノ) クマリン、2, 6-ジメチルピラン-4-チオン、2, 4, 6-トリス (4-メトキフェニル) ピリリウム、3, 6-ジアミノアクリジン、3, 6-ジアミノ-10-メチルアクリジニウム、6-ニトロクリセン、1, 7, 7-トリメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジオン、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3, 4-ヘキサシクロヘキシルエタンジオン、2-プロモトリシクロクイナゾリン、1, 2-ジニトロナフタレン、ベンゾ [b] カルバゾール、

【0067】 7- (ジエチルアミノ) -3-テノイルクマリン、ジベンツ [a, h] アントラセン、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウム、3-フェニルクマリン、1, 3-シクロヘキサジエン、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン、アクリジンイエロー、ジナフト [2, 1-b: 1', 2'-d] チオフエン、アダマンタンチオン、ジベンゾ [f g, i j] フェナンスロ [9, 10, 1, 2, 3-p q r e s t] ペンタフェン、フルオランテン、ジベンゾ [a, g] コロネン、ベンゾ [e] ピレン、ジベンツ [a, j] アントラセン、トリシクロクイナゾリン、7- (ジエチルアミノ) -3- (4-ジメチルアミノベンゾイル) クマリン、2, 4, 6-トリフェニルピリリウム、ジベンツ [a, j] アクリジン、トリベンゾ [b, n, p q r] ベリレン、ジベンゾ [a, c] フェナジン、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チオフエン、ベンジル、1, 4-ベンゾキノ、1, 3, 5, 7-オクタテトラインジオール

【0068】 1, 3, 3-トリメチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-チオン、ジベンツ [a, h] アクリジン、2-メチルトリシクロクイナゾリン、3, 5, 7, 9-ドデカテトライン、1- [(1-ナフチル) アミノ] ナフタレン、2, 3'-ビベンゾ [b] チオフエン、ベンゾ [g] クリセン、ベンゾ [g h i] フルオランテン、6-ベンゾイルクリセン、2, 3-ペンタンジオン、1-メチルベンゾ [c] フェナンスレン、4-メチルチノリン、ジベンツ [a, c] アクリジン、2-ベンゾイル-N-メチル-β-ナフチアゾリン、(Z) - スチルベン、1-アニリノナフタレン、コロネン、ベンゾ [b] フルオランテン、1, 3-ジアザズレン、ヘキサヘリセン、1-ナフタレンカルボンチオ酸-O-エチルエステル、3, 4-ジクロロ-2, 5-チオフエンジオン、1-アミノナフタレン、テトラベンゾ [f g, l m, u v, a, b] ヘプタセン

【0069】 桂皮酸メチルエステル、(E) - ジエチル

ジアゼン、β-イオノン、1, 5-ジニトロナフタレン、N, N-ジメチル-4-ニトロアニリン、ベンゾ [d e f] カルバゾール、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] フラン、ベンゾ [c] フルオレン、3, 3, 8, 8-テトラメチルシクロクタン-1, 2-ジオン、1, 3-ジプロモナフタレン、1-ニトロナフタレン、ナフト [1, 2-b] トリフェニレン、ジフェニルヘキサトリイン、4-ニトロアニリン、7, 8-ジメチルベンゾ [g] プテリジン、1, 2-シクロデカンジオン、

(E)-ジメチルジアゼン、(E)-ジプロピルジアゼン、2, 3, 5, 6-テトラフェニル1, 4-ジオキシン、3, 4-ジクロロ-2, 5-フランジオン、1, 4-ジシアノナフタレン、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス[5-フェニル]オキサゾール、3, 4-ジクロロピロル-2, 5-ジオン、ペンタセン-6, 13-ジオン、

【0070】1, 8-ジハイドロキシアンスロン、ベンゾ [c] クリセン、2, 2'-ビナフチル、2, 3-ジハイドロ-2-メチルナフト [1, 8-d e]-1, 3, 2-ジアザボリン、テトラベンゾ [a, c, h i, q r] ペンタセン、3-(4-シアノベンゾイル)-5, 7-ジメトキシクマリン、5, 7-ジメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、オクタフルオロナフタレン、2-メチル-4, 6-ジフェニルピリリウム、1-ナフタルデヒド、N-メチル-4-ニトロアニリン、ジベンゾ [c, g] カルバゾール、5, 12-テトラセンキノン、6-メチルベンゾ [c] フェナンスレン、2-[(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシ)クマリン、ピアセチル、5, 7, 7'-トリメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、1-アセチルナフタレン、4-メチルベンゾ [c] フェナンスレン、5-メチルベンゾ [c] フェナンスレン、10, 15-ジハイドロジインデノ [1, 2-a: 2', 1'-c] フルオレン、2-メチルベンゾ [c] フェナンスレン、3-メチルベンゾ [c] フェナンスレン

【0071】(E)-ジイソプロピルジアゼン、5-ニトロアセンアフテン、1-メトキシ-1, 3-ブタジエン、ペンタヘリセン、ベンゾ [c] フェナンスレン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、2-ニトロナフタレン、2, 2'-(1, 3-フェニレン)ビスチオフェン、1, 5-ジベンゾイルナフタレン、2-アミノナフタレン、クリセン、3, 3'-カルボニルビス(7-メトキシ)クマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-7-メトキシクマリン、(S)-ジナフト [2, 1-d: 1', 2'-f] [1, 3] ジオキセピン、1, 8-ジニトロナフタレン、5, 7-ジメトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3, 3, 7, 7-テトラメチルシクロヘプタン-1, 2-ジオン、ジナフト [1, 2-b:

1', 2'-d] チオフェンジナフト、2-アニリノナフタレン、ナフト [1, 2-c] [1, 2, 5] チアゾール、(Z)-ビペリレン、ベンゾ [b] フルオレン、5, 7-ジメトキシ-3-テノイルクマリン

【0072】5-ニトロ-2-フロイック酸、1-シアノナフタレン、ピセン、ベンゾ [a] フルオレン、1, 2-シクロヘプタンジオン、1-ベンゾイルナフタレン、1-ナフタレンカルボン酸、3-アセチル-6-プロモクマリン、1, 4-ナフトキノン、1, 5-ジハイドロキナフタレン、2-プロモ-9-アクリジノン、4, 4'-ジニトロビフェニル、4, 4'-ジベンゾイルビフェニル、2, 6-ジチオカフェイン、ジフェニルブタジイン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、ニトロベンゼン、9-(1-ナフトイル)カルバゾール、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、シクロペンタジエン、ジシクロプロピルエタンジオン、1, 4-ジプロモナフタレン、1-(ジメチルアミノ)ナフタレン、ジベンゾ [f g, o p] ナフタセン

【0073】9-アクリジノン、3-(4-シアノベンゾイル)クマリン、7-メトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-テノイル-7-メトキシクマリン、4, 4-ジ(1-ナフチル)-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン、2-メチル-5-ニトロイミダゾール-1-エタノール、9-アセチルフェナンスレン、キノリン-4-カルボン酸エチルエステル、p-テルフェニル、10-フェニル-9-アクリジノン、1-クロロナフタレン、1-(2-ナフトイル)アジリジン、4', 5'-ジアミノ-2-フェニルベンゾキサゾール、4-ニトロビフェニル、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、9-(2-ナフトイル)カルバゾール、2, 4-ヘキサジエン、1-ハイドロキシナフタレン、1-ヨードナフタレン、2-フェニルナフタレン、チオキサンテン-9-オン-3-カルボン酸エチルエステル、9-クロロフェナンスレン、テトラベンツ [a, c, h, j] アントラセン、4', 6'-ジアミノ-2-フェニルベンゾキサゾール

【0074】2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、3-ベンゾイルクマリン、4, 4-ジ(2-ナフチル)-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン、2-ニトロフルオレン、1-[(メチルスルホニル)メチル]ナフタレン、1-フェニルナフタレン、7, 8-ベンゾフラバノン、6-メトキシフラバノン、マレオニトリル、3-アセチルフェナンスレン、2, 4, 6-トリス(4-メトキシフェニル)-N-メチルピリジニウム、α-フェニルスチレン、2-ニトロチオフェン、2, 2'-ビキノリン、10-メチル-9-アクリジノン、インドロ [3, 2-b] カルバゾール、9-プロモフェナンスレン、1-プロモナフタレン、ジベンゾ [a, g] カルバゾール、ジナフト [1, 2-b: 2', 1'-d] チオフェン、ベンゾ [c] カルバゾール、(E)-ビペリレ

ン、3-(4-メトキシベンゾイル) クマリン、1-フェニル-1-シクロペンテン、1-フェニル-3-アセチルシクロペンテン、4, 5-ジクロロ-4-シクロペンテン-1, 3-ジオン

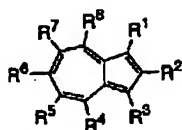
【0075】これら添加剤のうち、蛍光色素としてローダミン系色素を用いた場合に、赤色蛍光変換膜の劣化抑制に特に好適な添加剤を下記に例示する。なお、下記の添加剤は、ローダミン系色素の最低励起三重項状態エネルギーレベルに対して適切なエネルギーレベル「 $0.7 \times^3E_d < ^3E_q < ^3E_d$ 」を有し、かつ、これらの励起三重項状態への遷移確率は0.5以上である。

【0076】(i) アントラセン誘導体：アントラセン、9-クロロアントラセン、9, 10-ジブロモアントラセン、9, 10-ジクロロアントラセン、9, 10-ジシアノアントラセン、9-メチルアントラセン、9-フェニルアントラセン

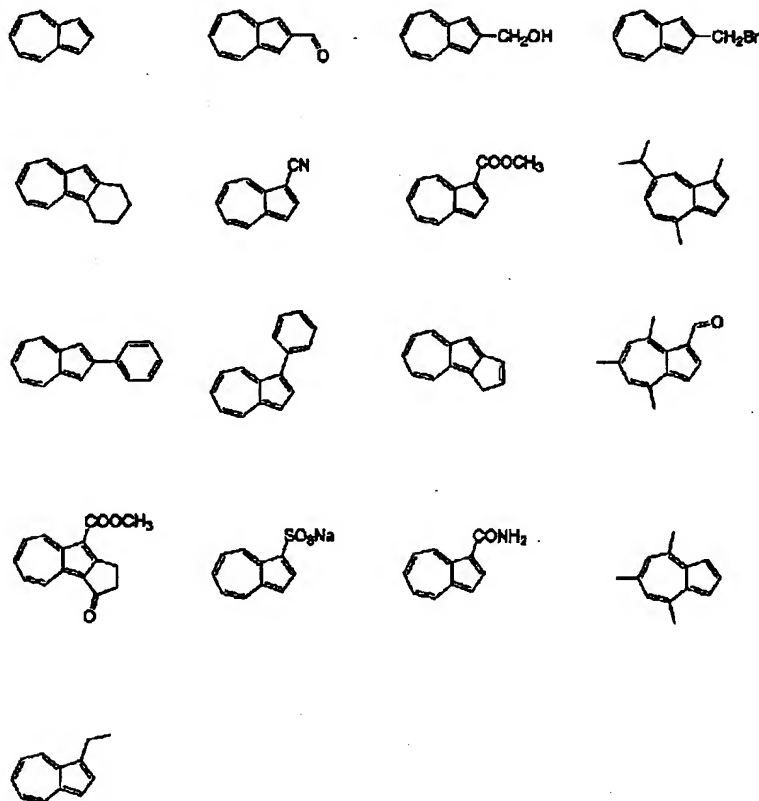
(ii) アズレン誘導体：アズレン誘導体としては、下記の化学式のものを目指す。

【0077】

【化1】



20



【0081】(iii) チオベンゾフェノン誘導体・チオベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミン) -

【0078】ただし、上記の化学式中の $R^1 \sim R^8$ 基としては、例えば、水素基、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換アラルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、CN基、 COR^9 基、 $COOR^9$ 基、 SO_2R^9 基、 SO_3R^9 基、スルホン酸塩基を挙げることができる。また、上記の R^9 基としては、例えば、水素基、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、置換アラルキル基、アミノ基、置換アミノ基を挙げることができる。

10 【0079】さらに、 $R^1 \sim R^9$ 基として挙げられた置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシル基を挙げることができる。このようなアズレン誘導体としては、例えば、下記の化学式で示すものが挙げられる。

【0080】

【化2】

チオベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシチオベンゾフェノン

(iv) ポルフィン誘導体：ポリフィン、テトラフェニルポリフィン

(v) C60誘導体：C60

(vi) C70誘導体：C70

(vii) チオニン誘導体：チオニン、アズールA、アズールB

【0082】(3) バインダー樹脂

本実施形態では、バインダー樹脂として、非硬化型樹脂や、光硬化型樹脂を用いることができる。また、バインダー樹脂は、一種類単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。なお、フルカラーディスプレイにおいては、互いに分離した蛍光体層をマトリクス状に配置した蛍光変換膜を形成する。このため、バインダー樹脂としては、フォトリソグラフィ法を適用できる感光性樹脂を使用することが好ましい。

【0083】ここで、バインダー樹脂として、①感光性樹脂及び②非硬化型樹脂について順次に説明する。

① 感光性樹脂

(i) 感光性樹脂としては、アクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂、ポリ桂皮酸ビニル系樹脂、硬ゴム系樹脂等の反応性ビニル基を有する感光性樹脂（光硬化型レジスト材料）の一種類又は複数種類の混合物が好ましい。

【0084】このような感光性樹脂は、反応性オリゴマーと重合開始剤、重合促進剤、反応性希釈剤としてのモノマー類から構成される。そして、ここで用いるのに適した反応性オリゴマーとしては、下記のものが挙げられる。

【0085】(ii) ビフェノール型のエポキシ樹脂やノボラック型のエポキシ樹脂に、アクリル酸を付加したエポキシアクリレート類。

(iii) 多官能性イソシアネートに、等モル量の2-ヒドロキシエチルアクリレートと多官能性アルコールを、任意のモル比で反応させたポリウレタンアクリレート類。

(iv) 多官能性アルコールに、等モル量のアクリル酸と多官能カルボン酸を任意のモル比で反応させたポリエステルアクリレート類。

(v) ポリオール類とアクリル酸を反応させたポリエーテルアクリレート類。

(vi) ポリ（メチルメタクリレート-CO-グリシジルメタクリレート）等の側鎖のエポキシ基に、アクリル酸を反応させた反応性ポリアクリレート類。

(vii) エポキシアクリレート類を部分的に2塩酸性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシアクリレート類。

(viii) 反応性ポリアクリレート類を部分的に2塩酸性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型の反応性ポリアクリレート類。

(ix) ポリブタジエンオリゴマーの側鎖に、アクリレート基を持つポリブタジエンアクリレート類。

(x) 主鎖にポリシロキサン結合を持つシリコンアクリレート類。

(xi) アミノプラスト樹脂を変性したアミノプラスト樹脂アクリレート類。

【0086】また、感光性樹脂の重合開始剤としては、重合反応において一般的に使用されているものを使用することができ、その種類に特に制約はない。例えば、ビニルモノマー、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾイン類、チオキサントン類、アントラキノン類、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物を挙げるができる。

【0087】また、感光性樹脂の重合促進剤としては、例えば、トリエタノールアミン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル等が好適なものとして挙げられる。さらに、感光性樹脂の反応性希釈剤としてのモノマー類としては、例えば、ラジカル重合系では下記のもの挙げられる。

(i) 単官能モノマー：アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類

(ii) 多官能モノマー：トリメチロールプロパントリアクリレートやペンタエリスリ

(iii) オリゴマー：トールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート

【0088】② 非硬化型樹脂の例

非硬化型のバインダー樹脂としては、例えば、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂が好適である。これらバインダー樹脂の中でも、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂及び塩化ビニル樹脂が特に好適である。さらに、これらバインダー樹脂は、一種類単独で使用してもよいし、複数種類混合して使用してもよい。

【0089】さらに、上記のバインダー樹脂のほかに、希釈用のバインダー樹脂を用いてもよい。例えば、ポリメチルメタクリレートやポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアミド、シリコン及びエポキシ樹脂のうちの一種類、又は、複数種類の混合物が挙げられる。

【0090】2. 蛍光変換膜

蛍光変換膜は、蛍光変換樹脂組成物から成膜することができる。なお、本実施形態の蛍光変換膜における蛍光色素及び添加剤の種類及び含有比率は、上述した蛍光変換膜用樹脂組成物における種類及び含有比率と同じである。また、蛍光変換膜は、蛍光変換膜用樹脂組成物を用

いずにも形成することもできる。例えば、蛍光色素と添加物をガラス基板等に共蒸着して蛍光変換膜を成膜することもできる。

【0091】(1) 成膜用材料

蛍光変換膜を成膜する際には、蛍光色素及び添加剤の分散性を高めるために、蛍光変換膜用樹脂組成物を溶媒に溶解させるとよい。ここで用いるのに適した溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-アセトキシ-1-メトキシプロパン、1-アセトキシ-2-エトキシエタン、シクロヘキサン、トルエン、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、1, 2-ジクロロエタン、アセトン、エタノールが好ましい。

【0092】(2) 支持基板

蛍光変換膜を支持する基板としては、波長400～700nm可視光領域の光の透過率が50%以上であり、かつ、平板なものが好ましい。

【0093】このような透光性基板としては、例えば、ガラス基板や合成樹脂板を用いることができる。ガラス基板としては、例えば、ソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英が挙げられる。また、合成樹脂板としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリスルホン酸樹脂が挙げられる。

【0094】(3) 樹脂組成物の成膜方法と望ましい膜厚

蛍光変換膜用樹脂組成物の成膜方法としては、例えば、スピンコート法や、印刷法、塗布法が好ましく、特に、スピンコート法が好ましい。蛍光変換膜樹脂組成物の膜厚は、入射光を所望の波長に変換するのに必要な膜厚とするとよい。この膜厚は、好ましくは、1～100μmの範囲内、より好ましくは、1～20μmの範囲内において適宜選択するとよい。

【0095】(4) エッチング処理

蛍光変換膜を備えたフルカラー有機EL表示装置（ディスプレイ）を得るためには、ガラス基板上にRGB三原色の蛍光変換膜を二次元的に配置する必要がある。そのためには、例えば、成膜された樹脂組成物をフォトリソグラフィ法によりエッチングし、さらに、加熱して硬化させることにより、蛍光変換膜を形成するとよい。ここでの加熱温度は、バインダー樹脂の種類により、それぞれ好適な温度がある。例えば、70～240℃の範囲内で、0.5～3時間加熱処理をするとよい。

【0096】3. 有機EL表示装置

本実施形態の有機EL表示装置は、光源としての有機エレクトロルミネッセンス素子と上述の蛍光変換膜とを光取り出し方向に順次に配設した基本構成を有する。本発明は、蛍光変換膜の経時劣化抑制に酸素を使用すること

が困難な密封された有機EL表示素子に適用して特に好適である。

【0097】光源と蛍光変換膜との組合せの形態には、種々の形態がある。ここでは、次の(1)～(10)に、代表的な組合せを例示する。

- (1) 光源／蛍光変換膜
- (2) 光源／透光性基板／蛍光変換膜
- (3) 光源／蛍光変換膜／透光性基板
- (4) 光源／透光性基板／蛍光変換膜／透光性基板
- (5) 光源／蛍光変換膜／カラーフィルタ
- (6) 光源／透光性基板／蛍光変換膜／カラーフィルタ
- (7) 光源／蛍光変換膜／透光性基板／カラーフィルタ
- (8) 光源／透光性基板／蛍光変換膜／透光性基板／カラーフィルタ
- (9) 光源／透光性基板／蛍光変換膜／カラーフィルタ
- (10) 光源／蛍光変換膜／カラーフィルタ／透光性基板

なお、有機EL表示装置の蛍光変換膜や透光性基板等の各構成要素は、順次に積層して作成してもよいし、貼り合わせて作成してもよい。

【0098】なお、上記の(1)～(10)の組合せにおいて、有機EL素子の代わりに、LED（発光ダイオード）、冷陰極管、無機エレクトロルミネッセンス素子、蛍光灯、白熱灯等の種々の光源を用いてもよい。

【0099】また、上記の(5)～(10)の組合せにおいては、有機EL素子及び蛍光変換膜に、カラーフィルタを組み合わせている。このようにカラーフィルタを用いれば、色純度を調整することができる。その結果、ディスプレイが表示する光の品位を改善して、さらに高精細化を図ることができる。

【0100】カラーフィルタに含まれる色素としては、例えば、ペリレン系顔料、レーキ系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料を一種類単独又は複数種類を混合し用いるとよい。さらに、これら色素をバインダー樹脂中に溶解させてカラーフィルタに成形したものを用いてもよい。

【0101】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。ここでは、互いに成分の異なる実施例1～5及び比較例1～5の蛍光変換膜用樹脂組成物を調整し、これら樹脂組成物から形成した蛍光変換膜について連続照射試験を行った。以下、1. 蛍光変換膜用樹脂組成物の調製、2. エネルギーレベル等の測定、3. 蛍光変換膜の作製、4. 連続照射試験、5. 蛍光変換性能の評価及び6. 連続照射試験結果について順次に説明する。

【0102】1. 蛍光変換膜用樹脂組成物の調製

蛍光変換膜用樹脂組成物の調製にあたり、蛍光色素にバインダー樹脂と溶剤（プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート）を加えて溶解させた。さらに、この溶解液に添加剤のトルエン溶液を加えて攪拌することにより蛍光変換膜用樹脂組成物（固形分濃度40重量％）を得た。

【0103】下記の表1に、このようにして得た各実施例及び比較例の蛍光変換膜用樹脂組成物に含有される、蛍光色素、添加剤及びバインダー樹脂の種類及び含有率を示す。

【0104】

【表1】

実施例／比較例で用いた樹脂組成物の成分

	蛍光色素（添加率）	添加剤（添加率）	バインダー樹脂
実施例1	クマリン6 (0.5wt%) ローダミン6G (0.5wt%) ローダミンB (0.5wt%)	9,10-ジプロモアントラセン (3wt%)	ベンゾグアナミン樹脂
実施例2	同上	アズレン(0.02wt%)	同上
実施例3	同上	C60 (0.4wt%)	同上
実施例4	同上	テトラフェニルポリフィン (0.3wt%)	同上
実施例5	同上	9,10-ジプロモアントラセン (3wt%)	アクリル系感光性樹脂
比較例1	同上	なし	ベンゾグアナミン樹脂
比較例2	同上	9,10-ジフェニルアントラセン (3wt%)	同上
比較例3	同上	ルブレン (1wt%)	同上
比較例4	同上	アズレン (1wt%)	同上
比較例5	同上	フルオランテン (1wt%)	同上

【0105】上記の表1に示すように、各実施例及び比較例では、いずれもクマリン6、ローダミン6G及びローダミンBの三種類の蛍光色素を、それぞれ樹脂組成物全体に対して0.5重量％(wt%)ずつの割合で含有している。

【0106】また、添加剤として、実施例1では、9,10-ジプロモアントラセンを3重量％の割合で含有している。これを換算すると、実施例1の（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率は、8.55となる。

【0107】また、実施例2では、アズレンを0.02重量％の割合で含有している。これを換算すると、実施例2の（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率は、0.15となる。

【0108】また、実施例3では、C60を0.4重量％の割合で含有している。これを換算すると、実施例3の（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率は、0.53となる。

【0109】また、実施例4では、テトラフェニルポリフィンを0.3重量％の割合で含有している。これを換算すると、実施例4の（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率は、0.47となる。

【0110】また、実施例5では、9,10-ジプロモアントラセンを3重量％の割合で含有している。これを換算すると、実施例5の（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率は、8.55となる。

【0111】一方、比較例1では、添加剤を含有していない。また、比較例2では、9,10-ジフェニルアントラセンを3重量％の割合で含有している。これを換算

すると、比較例2の（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率は、8.70となる。

【0112】また、比較例3では、ルブレンを1重量％含有している。これを換算すると、比較例3の（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率は、1.80となる。また、比較例4では、アズレンを1重量％含有している。これを換算すると、比較例4の（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率は、7.53となる。

【0113】また、比較例5では、添加剤としてのフルオランテンを1重量％含有している。これを換算すると、比較例5の（添加剤）／（蛍光色素）のモル濃度比率は、4.74となる。

【0114】また、実施例1～4及び比較例1～5では、バインダー樹脂としてベンゾグアナミン樹脂（シンロイヒ社製）を含有している。また、実施例5では、バインダー樹脂としてアクリル系感光性樹脂（新日鐵化学社製V259PA（商品名））を含有している。

【0115】2. エネルギーレベル等の測定

(1) 蛍光色素及び添加剤の最低励起三重項エネルギーレベル (3E_q , 3E_d) 及び最低励起一重項エネルギーレベル (1E_q , 1E_d) は、次のようにして測定した。すなわち、各エネルギーレベルは、各蛍光色素及び添加剤の、近紫外～可視～近赤外の波長領域の吸収スペクトルを測定し、その吸収ピーク波長からその波長に相当するエネルギーレベルを決定した。

【0116】具体的には、蛍光色素又は添加剤を、適当な溶媒に $10^{-5} \sim 10^{-3}$ モル／リットル程度の濃度になるように溶解させ試料溶液を調製する。そして、この試

30

40

50

料溶液を石英セルに入れ、分光計を用いて吸収ピーク波長を測定する。石英セルの厚みは、最大吸光度が、0.25～0.75程度となるものが好ましい。また、分光計の光源としては、水素放電管やタングステンランプを用いるとよい。

【0117】下記の表2に、このようにして測定した各蛍光色素のエネルギーレベル (1E_d 及び 3E_d) を示す。

【0118】

【表2】

蛍光色素のエネルギーレベル等の測定結果

	蛍光色素特性		
	1E_d (eV)	3E_d (eV)	蛍光ピーク波長(nm)
クマリン6	2.71	1.94	505
ローダミン6G	2.27	1.88	556
ローダミンB	2.21	1.84	580

【0119】上記の表2に示すように、ローダミンB (Rh-B) が、三種類の蛍光色素のうち、最も長波長の蛍光ピーク波長580nmを有している。すなわち、ローダミンBの最低励起一重項エネルギーレベル 1E_d は、三種類の蛍光色素のうちで最も低い2.21eVである。したがって、各実施例及び比較例においては、ロ

ーダミンBが主に蛍光を発する主発光蛍光色素となる。また、下記の表3に、各添加剤のエネルギーレベル (1E_d 及び 3E_d) を示す。

【0120】

【表3】

エネルギーレベル等の測定結果

	添加剤特性		
	1E_q (eV)	3E_q (eV)	ϕ_t
実施例1	3.06	1.74	0.82
実施例2	1.76	1.69	0.90
実施例3	2.00	1.56	0.98
実施例4	1.92	1.45	0.88
実施例5	3.06	1.74	0.82
比較例1	—	—	—
比較例2	3.16	1.77	0.02
比較例3	2.29	1.14	0.01
比較例4	1.76	1.69	0.90
比較例5	3.06	2.29	0.60
Rh-B	$^1E_d=2.21$	$^3E_d=1.84$	—

【0121】上記の表3に示すように、実施例1～5及び比較例2～3においては、「 $0.7 \times ^3E_d (=1.29 \text{ eV}) < ^3E_q < ^3E_d (=1.84 \text{ eV})$ 」を満足している。一方、比較例4においては、「 $^3E_q (1.45 \text{ eV}) < 0.7 \times ^3E_d (=1.29 \text{ eV})$ 」となっている。

【0122】また、実施例1、5及び比較例2、3では、「 $^1E_q > ^1E_d$ 」となっている。一方、実施例2～4及び比較例2、3では、「 $^1E_q < ^1E_d$ 」となっている。また、比較例5では、「 $^3E_q > ^3E_d$ 」となっている。

【0123】(2) また、添加剤における最低励起一重項エネルギーレベルから最低励起三重項エネルギーレベルへの遷移確率 ϕ_t は、次のようにして測定した。遷移確率 ϕ_t の測定にあたっては、上記のエネルギーレベルの測定に用いたのと同様の試料を用い、フラッシュフォトリス法で、試料からの蛍光の消光時定数 τ_f と、りん光の消光時定数 τ_p とを求める。

【0124】具体的には、まず、基底状態 S_0 から最低励起一重項状態 S_1 へ励起する際のエネルギー吸収に相当する波長の励起光を、試料に一定強度で照射し続け

る。そして、光定常状態とした後、 S_1 から第二の励起一重項状態 S_2 へのエネルギーレベル差に相当する波長の吸光係数と、最低励起三重項状態 T_1 から第二の励起三重項状態 T_2 へのエネルギーレベル差に相当する波長の吸光係数とをそれぞれ測定する。

【0125】そして、これら吸光係数から、 S_1 状態にある分子のモル濃度 $[S_1]$ と、 T_1 状態にある分子のモル濃度 $[T_1]$ とを求める。さらに、単位時間あたりの光を吸収して S_0 から S_1 に励起される分子のモル濃度 I_a を、励起光の照射強度と分子のモル吸光係数とから求める。

【0126】そして、 T_1 から S_0 への無輻射遷移がほとんど起こらない場合は、下記の(1)式により S_1 から T_1 への遷移確率 ϕ_t を求める。

$$\phi_t = [T_1] / (I_a \cdot \tau_p) \quad \cdots (1)$$

【0127】また、 T_1 から S_0 への無輻射遷移が無視できない場合は、下記の(2)式により S_1 から T_1 への遷移確率 ϕ_t を求める。

$$\phi_t = [T_1] / (I_a \cdot \tau_f) \quad \cdots (2)$$

【0128】このようにして測定した各遷移確率 (ϕ_t) を上記の表3に示す。表3に示すように、実施例1

～5及び比較例4、5では、遷移確率が0.5以上となっている。これに対して、比較例2及び3では、遷移確率が0.5に達していない。

【0129】3. 蛍光変換膜の作製

蛍光変換膜用樹脂組成物の溶液を用いて、スピンコート法により、2.5cm×2.5cmのガラス基板上に成膜した。スピンコートは、10秒間、毎分500回転させた。さらに、80℃の温度下で15分間乾燥処理をして、膜厚20μm以下の蛍光変換膜を作製した。また、

【0130】4. 連続照射試験

有機EL表示装置は、光源である有機EL素子自体の発光強度が半減寿命を有する。このため、有機EL表示装置では、蛍光変換膜の蛍光変換効率の経時変化を正確に測定することが困難である。そこで、各実施例及び比較例では、励起光源として470nmにピーク波長を有する青色発光LEDを使用した。そして、この青色発光LEDに、蛍光変換膜を積層し、窒素置換可能なチャンバ

励起光連続照射試験結果

	相対蛍光強度		
	試験前	試験後	保持率(%)
実施例1	0.414	0.385	93.0
実施例2	0.344	0.341	99.1
実施例3	0.262	0.230	91.3
実施例4	0.280	0.280	100
実施例5	0.221	0.203	91.9
比較例1	0.442	0.313	70.8
比較例2	0.405	0.336	83.0
比較例3	0.416	0.857	85.8
比較例4	0.080	—	—
比較例5	0.429	0.311	72.5

【0134】上記の表4に示すように、各実施例では、いずれも90%以上の高い保持率を達成している。したがって、各実施例では、高い蛍光変換効率のままで高い連続駆動耐久性が実現できた。すなわち、発光強度の長期安定性に優れた蛍光変換膜が得られたことがわかる。一方、各比較例では、いずれも保持率が90%未満であり、蛍光変換効率が低下していることが分かる。以下、各比較例について個別に検討する。

【0135】【比較例1】比較例1では、保持率が70.8%まで低下している。その理由は、比較例1では、添加剤を加えていないためと考えられる。

【0136】【比較例2】比較例2では、保持率が83.0%まで低下している。その理由は、添加剤の遷移確率が0.02と低いため、励起三重項状態に励起した蛍光色素から添加剤が効率よくエネルギーを受け取ることができなかったためと考えられる。

【0137】【比較例3】比較例3では、保持率が85.8%まで低下している。その理由は、添加剤の遷移

一内に設置した。試験にあたっては、チャンバー内を乾燥雰囲気とし、青色LEDを400nitで500時間連続運転した。試験前後での蛍光変換膜の相対蛍光強度を比較し、蛍光変換膜の連続使用耐久性を評価した。

【0131】5. 蛍光変換性能の評価

蛍光変換性能の評価は、試験前後での蛍光変換膜の相対蛍光強度を比較して評価した。蛍光強度の測定にあたっては、青色発光LEDに積層した蛍光変換膜を通して得られる透過光のスペクトルを測定した。スペクトルは、分光輝度計（ミノルタ製CS-1000（商品名））を用いて、二度視野で測定した。そして、青色発光LEDの発光スペクトルと比較して、下記のようにして蛍光変換膜の相対蛍光強度を定義した。

（相対蛍光強度）＝（蛍光変換膜を通して得られる透過光のピーク強度）／（LEDのピーク強度）

【0132】6. 連続照射試験結果

下記の表4に、連続照射試験結果として、試験前の相対蛍光強度、試験後の相対蛍光強度、及び、（試験後）／（試験前）の相対蛍光強度の保持率を示す。

【0133】

【表4】

確率が低いうえ、最低励起三重項エネルギーレベルが「 ${}^3E_q < 0.7 \times {}^3E_d$ 」と低すぎるためと考えられる。

【0138】【比較例4】比較例4では、試験前の段階で既に発光強度が低すぎるため、連続照射試験を行わなかった。このように発光強度が低い理由は、「 ${}^1E_q < {}^1E_d$ 」を満たす添加剤を、蛍光色素のモル濃度の7.5倍も加えたため、蛍光色素の本来発光に寄与すべき励起一重項状態エネルギーまで添加剤が奪ってしまったためと考えられる。

【0139】【比較例5】比較例5では、保持率が72.5%まで低下している。その理由は、比較例5では「 ${}^3E_q > {}^3E_d$ 」となっているため、添加剤が励起三重項状態の蛍光色素からエネルギーを奪うことが困難なためと考えられる。

【0140】上述した実施の形態においては、本発明を特定の条件で構成した例について説明したが、本発明は、種々の変更を行うことができる。例えば、上述した実施の形態においては、蛍光変換膜用樹脂組成物を用い

て蛍光変換膜を形成した例について説明したが、本発明では、蛍光変換膜は、樹脂組成物から形成されたものに限定されない。例えば、蛍光変換膜を、蛍光色素と添加物との共蒸着によって形成してもよい。この場合、蛍光変換膜にバインダー樹脂成分は含まれない。

【0141】また、上述した各実施例では、添加剤を一種類ずつ添加した蛍光変換膜の例について説明したが、本発明では、同時に添加される添加剤の種類は一種類に限定されない。

【0142】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、最低励起三重項エネルギーレベルが蛍光色素よりも低い添加剤を含んでいる。このため、励起三重項状態となった蛍光色素から添加剤がエネルギーを受け取ることができる。その結果、励起三重項状態の蛍光色素と周囲のバインダー樹脂等の分子との相互作用を抑制することができる。これにより、蛍光変換膜の蛍光変換効率が高いまま連続駆動耐久性を向上させることができる。